

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/004161

International filing date: 03 March 2005 (03.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-356690
Filing date: 09 December 2004 (09.12.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 24 March 2005 (24.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

03. 3. 2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 1 2 月 9 日
Date of Application:

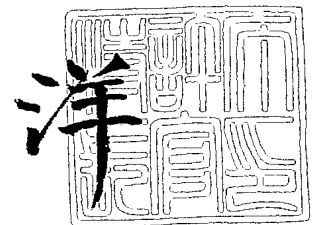
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 3 5 6 6 9 0
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 3 5 6 6 9 0]

出 願 人 横 浜 ゴ ム 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 1 月 2 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 5 - 3 0 0 1 7 1 0

【書類名】 特許願
【整理番号】 P20040346
【提出日】 平成16年12月 9日
【あて先】 特許庁長官 小川 洋 殿
【国際特許分類】 C08L 7/02
C08K 3/04
F26B 3/00
F26B 17/10

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内
【氏名】 金成 大輔

【特許出願人】
【識別番号】 000006714
【氏名又は名称】 横浜ゴム株式会社

【代理人】
【識別番号】 100099759
【弁理士】
【氏名又は名称】 青木 篤

【選任した代理人】
【識別番号】 100077517
【弁理士】
【氏名又は名称】 石田 敬
【電話番号】 03-5470-1900
【連絡先】 担当

【選任した代理人】
【識別番号】 100087413
【弁理士】
【氏名又は名称】 古賀 哲次

【選任した代理人】
【識別番号】 100082898
【弁理士】
【氏名又は名称】 西山 雅也

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 209382
【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9801418

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

天然ゴムラテックスに、そのゴム固形分 100 重量部当り 1～200 重量部のカーボンブラックを含むカーボンブラックの水スラリーと、カーボンブラックの重量の 1～30 重量%の界面活性剤とを配合して得られる混合液を、パルス燃焼による衝撃波の雰囲気下に噴射して乾燥させることを特徴とする天然ゴム／カーボンブラックマスターバッチの製造方法。

【請求項 2】

前記界面活性剤を天然ゴムラテックス又はカーボンブラックの水スラリーの少なくとも一方にあらかじめ配合し、次いで天然ゴムラテックスとカーボンブラックスラリーを攪拌混合する請求項 1 に記載のマスターバッチの製造方法。

【請求項 3】

前記界面活性剤が非イオン界面活性剤又は陰イオン性界面活性剤である請求項 1 又は 2 に記載のマスターバッチの製造方法。

【請求項 4】

乾燥前の前記混合液の 25℃における粘度が 3000 (mPa・s) 以下である請求項 3 に記載のマスターバッチ。

【請求項 5】

パルス燃焼の周波数が 50～1200Hz であり、ラテックスを噴射するパルス燃焼による衝撃波の雰囲気乾燥室の温度が 140℃以下である請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のマスターバッチの製造方法。

【請求項 6】

前記混合液が加硫剤、加硫促進剤、老化防止剤、金属酸化物、脂肪酸、樹脂及びオイルの少なくとも一種の配合剤を更に含む請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のマスターバッチの製造方法。

【請求項 7】

請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の方法で製造されたマスターバッチ。

【請求項 8】

天然ゴムラテックスに、カーボンブラックの水スラリーと水溶性ポリマーとを配合して得られる混合液を、パルス燃焼による衝撃波の雰囲気下に噴射して乾燥させることを特徴とする天然ゴム／カーボンブラックマスターバッチの製造方法。

【請求項 9】

天然ゴムラテックス及びカーボンブラックの水スラリーの少なくとも一方に前記水溶性ポリマーをあらかじめ配合し、次いでラテックスとカーボンブラックスラリーとを攪拌混合する請求項 8 に記載のマスターバッチの製造方法。

【請求項 10】

前記水溶性ポリマーがポリビニルアルコール (PVA)、水溶性セルロース誘導体又はその塩である請求項 8 又は 9 に記載のマスターバッチの製造方法。

【請求項 11】

前記水溶性セルロース誘導体のエーテル化度が 0.5～1.6 である請求項 10 に記載のマスターバッチの製造方法。

【請求項 12】

混合液の 25℃における粘度が 3000 (mPa・s) 以下である請求項 10 又は 11 に記載のマスターバッチの製造方法。

【請求項 13】

パルス燃焼の周波数が 50～1200Hz であり、ラテックスを噴射する乾燥室の温度が 140℃以下である請求項 8～12 のいずれか 1 項に記載のマスターバッチの製造方法。

【請求項 14】

前記混合液が加硫剤、加硫促進剤、老化防止剤、金属酸化物、脂肪酸、樹脂及びオイルの少なくとも一種のゴム配合剤を更に含む請求項 8～13 のいずれか 1 項に記載のマス

ーバッチの製造方法。

【請求項 1 5】

請求項 8 ～ 1 4 のいずれか 1 項に記載の方法で製造されたマスターバッチ。

【請求項 1 6】

天然ゴムラテックスと、カーボンブラックの水スラリーとを混合乾燥させて天然ゴム／カーボンブラックマスターバッチを製造する方法において、少なくとも 2 つの原料供給経路から天然ゴムラテックスとカーボンブラックスラリーとを別々に供給し、これを一つの経路に収束させた後に、パルス燃焼による衝撃波の雰囲気下に噴射して乾燥させることを特徴とするマスターバッチの製造方法。

【請求項 1 7】

前記原料供給経路を一本に収束させた後、パルス燃焼による衝撃波の雰囲気下に噴射させるまでの時間が 0. 1 ～ 1 0 秒である請求項 1 6 に記載のマスターバッチの製造方法。

【請求項 1 8】

前記天然ゴムラテックス及びカーボンブラックの水スラリーの 2 5 ℃における粘度がそれぞれ 3 0 0 0 [mPa・s] 以下である請求項 1 6 又は 1 7 のいずれか 1 項に記載のマスターバッチの製造方法。

【請求項 1 9】

パルス燃焼の周波数が 5 0 ～ 1 2 0 0 Hz であり、ラテックスを噴射する乾燥室の温度が 1 4 0 ℃以下である請求項 1 6 ～ 1 8 のいずれか 1 項に記載のマスターバッチの製造方法。

【請求項 2 0】

請求項 1 6 ～ 1 9 のいずれか 1 項に記載の方法で製造されたマスターバッチ。

【請求項 2 1】

少なくとも 2 種の固体物質の溶液又は分散液の原料液を混合して乾燥する装置であって、少なくとも 2 種の原料液を供給するポンプ、各ポンプの供給比を制御する制御機構、少なくとも 2 種の原料液を任意の比率で供給する少なくとも 2 つの原料液供給経路並びに前記 2 つの原料液供給経路を一つの経路に収束させた後にパルス燃焼による衝撃波の雰囲気下に噴射して乾燥させるパルス燃焼機を備えた乾燥装置。

【請求項 2 2】

前記少なくとも 2 種の原料液が天然ゴムラテックス及びカーボンブラックの水スラリーである請求項 2 1 に記載の乾燥装置。

【書類名】明細書

【発明の名称】天然ゴム／カーボンブラックマスターバッチの製造

【技術分野】

【0001】

本発明は天然ゴムラテックスからの天然ゴム／カーボンブラックマスターバッチの製造に関し、更に詳しくは天然ゴムラテックスから生産性及び熱効率が良好でゴムの品質の劣化を抑えた天然ゴム／カーボンブラックマスターバッチを製造する方法及び製造装置並びにそれから得られる天然ゴム／カーボンブラックマスターバッチに関する。

【背景技術】

【0002】

現在天然ゴムは、ゴムの木から樹液を人手で採取し、ろ過した後そのラテックスを凝固させて絞り、シート（RSS）やブロック（TSR）にして出荷されている。このように、天然ゴムの重要性がむしろ高まりつつある現在においても、相変わらず人手に頼ってゴムラテックスからゴムを製造しているのが現状である。またラテックスの凝固工程、水洗工程、そして乾燥工程といったプロセス、特にその乾燥工程は得られるゴムの製品粘度などに大きな影響を及ぼし、ゴム品質のバラツキの面から現在のゴムラテックスからのゴムの製造方法は十分とはいえないものがある。かかる観点から特許文献1には生産性と品質の改良が可能な製造方法が提案されている。

【0003】

一方、天然ゴム（NR）のカーボンマスターバッチは、ラテックスの不安定さのため、スラリー状態での混合が困難である。特許文献2にはNRラテックスとカーボンブラックスラリーを同時に噴霧して凝固させ、混合しながら水を除去してNRマスターバッチを作る方法が開示されている。しかし、この方法は乾燥工程として高温で混練するためカーボンブラックの分散性は良いものの、熱履歴によるゴム物性に問題を残している。

【0004】

【特許文献1】特開2003-26704号公報

【特許文献2】特表2000-507892号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、天然ゴムラテックスから天然ゴム／カーボンブラックマスターバッチを製造するにあたり、作業性や熱効率を大幅に改良しかつ得られるマスターバッチが従来の加熱乾燥で生じるおそれがあるゴムの熱劣化やゲル化を抑制して品質のすぐれた天然ゴム／カーボンブラックマスターバッチを製造する方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明に従えば、天然ゴムラテックスに、そのゴム固形分100重量部当り1～200重量部のカーボンブラックを含むカーボンブラックの水スラリーと、カーボンブラック重量の1～30重量%の界面活性剤とを配合して得られる混合液を、パルス燃焼による衝撃波の雰囲気下に噴射して乾燥させることを含んでなる天然ゴム／カーボンブラックマスターバッチの製造方法が提供される。

【0007】

本発明に従えば、また、天然ゴムラテックスに、カーボンブラックのスラリーと水溶性ポリマーとを配合して得られる混合液を、パルス燃焼による衝撃波の雰囲気下に噴射して乾燥させることを含んでなる天然ゴム／カーボンブラックマスターバッチの製造方法が提供される。

【0008】

本発明に従えば、更に、少なくとも2種の固体物質の溶液又は分散液の原料液を混合して乾燥する装置であって、少なくとも2種の原料液を供給するポンプ、各ポンプの供給比を制御する制御機構、少なくとも2種の原料液を任意の比率で供給する少なくとも2つの

原料液供給経路、並びに前記2つの原料液供給経路を一つの経路に収束させた後にパルス燃焼による衝撃波の雰囲気下に噴射して乾燥させるパルス燃焼機を備えた乾燥装置が提供される。

【発明の効果】

【0009】

本発明に従えば、また酸等による凝固や自然凝固などの従来のプロセスに代えて、パルス燃焼で天然ゴム及びカーボンブラックを含むスラリー液を瞬時に乾燥させるので、生産性及び熱効率の大幅な向上が達成され、また従来の加熱乾燥で生じる天然ゴムの熱劣化や天然ゴムのゲル化が抑制されることにより、マスターバッチの品質のコントロールがはるかに容易になり、しかもゲル化が抑制されることにより天然ゴムの粘度が低下し、ゴムの素練り工程などの天然ゴムのその後の処理が従来より簡略化できるなどという効果が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明に従えば、天然ゴムラテックスとカーボンブラックの水スラリーを、例えば特公平6-28681号公報などに記載のパルス衝撃波を発生させるパルス燃焼機を用いて、乾燥して天然ゴム／カーボンブラックマスターバッチを製造する。本発明ではこのようなパルス燃焼機を用いて、好ましくは固形分濃度60重量%以下の天然ゴム（NR）ラテックスと、20重量%以下のカーボンブラック（CB）の水スラリーを、好ましくはNR／CB（固形分重量比）＝100／1～100／200で好ましくは周波数50～1200 Hz、更に好ましくは200～1000 Hzで、好ましくは温度140℃以下、更に好ましくは40～100℃の条件下に乾燥室にラテックスを噴射乾燥させることによって前記目的を達成することができる。

【0011】

本発明に従って乾燥される天然ゴムラテックスとカーボンブラックスラリーの混合液の固形分濃度は60重量%以下であるのが好ましく、10～50重量%であるのが更に好ましい。この固形分濃度が高過ぎると、天然ゴムラテックスの粘度が高くなると同時に安定性が低下するため、パルス衝撃波乾燥機に投入する際、輸送管内部で凝固したり、燃焼室への噴射がうまく行われないなどの不具合が生じる可能性がある。またこの固形分濃度が低すぎる場合は乾燥自体には問題はないが、単位時間に乾燥できる処理量が減るので実用的でない。

【0012】

本発明者らは、天然ゴムラテックスとカーボンブラックの水スラリーを混合してスラリー状、ゾル状とした混合液をパルス燃焼により発生する衝撃波の雰囲気下に噴射して、溶媒（水、有機溶媒）を除去し、瞬間的に乾燥させることにより、ポリマーの劣化やゲル化を伴うことなく、短時間に、しかも低コストでマスターバッチ製造しうることを見出した。なお、天然ゴムラテックスと、カーボンブラックの水スラリー液をパルス燃焼による衝撃波の雰囲気下に噴射する方法は、特に限定されないが、例えば天然ゴムラテックスとカーボンブラックスラリーを別々のノズルから同時に噴射してもよいし、それぞれを別々に供給し、噴射直前に一定の割合で出合わせ、これを一つのノズルから噴射してもよいし、あらかじめ天然ゴムラテックスとカーボンブラックの水スラリーを混合し、それを供給してノズルから噴射してもよい。使用するカーボンブラックには特に限定はなく任意のカーボンブラックを用いることができる。このようにして処理する乾燥前の混合液の25℃での粘度は好ましくは3000 mPa・s以下、更に好ましくは2000 mPa・s以下、特に好ましくは1000 mPa・s以下であり、これにより、輸送管の詰りや乾燥不良などを効果的に防ぐことができる。

【0013】

このように本発明の方法によれば、従来非常に時間のかかっていたカーボンブラックを含むウェットマスターバッチの乾燥が瞬時になるため、天然ゴム／カーボンブラックマスターバッチを工業的に十分な処理能力で製造することが可能となる。

【0014】

パルス燃焼により乾燥する混合液には、必要に応じ、加硫剤、加硫促進剤、老化防止剤、金属酸化物、脂肪酸、樹脂、オイルなどゴム組成物に一般的に配合されるゴム配合剤を混合し、本発明の方法で乾燥させることにより、従来バンバリーミキサー、ニーダーなどで行っていたゴムへの配合剤の混練工程を大幅に省略することができ、直ちに押出しや圧延などの後工程にコンパウンドを供給できるようになる。

【0015】

本発明の第一の態様では、前記天然ゴムラテックス及び／又はカーボンブラックスラリーに、パルス燃焼による乾燥前に、予じめカーボンブラック重量に対し、1～30重量%、好ましくは3～20重量%の界面活性剤を均一に混合して、乾燥することにより所望のマスターバッチを得ることができる。界面活性剤の使用により、混ぜるだけでゲル化してしまうNRラテックスとカーボンブラックの混合液の安定性を高め、均一な分散を達成したマスターバッチ作成が可能となる。またパルス燃焼乾燥をすることで分子切断や熱履歴の少ない乾燥ができ、非常に良好な物性を示すマスターバッチを得ることができ、他のゴム用配合剤も一緒に配合して乾燥させることができ、これらの配合剤の後工程での配合を省略でき生産性の大幅な改善が達成できる。

【0016】

本発明において使用することができる界面活性剤（乳化剤）としては、特に限定されないが、非イオン界面活性剤、陰イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤、両イオン性界面活性剤などが使用でき、特に非イオン界面活性剤、陰イオン性界面活性剤が好ましく用いられる。非イオン界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、糖脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、多価アルコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアルカノールアミドなどがあげられる。陰イオン性界面活性剤としては、例えばアルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、脂肪酸塩、多価カルボン酸塩、アルキル硫酸トリエタノールアミン、アルケニルコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ポリオキシアルキレンリン酸エステル塩などがあげられる。

【0017】

本発明の第二の態様によれば、前記天然ゴムラテックス及び／又はカーボンブラックスラリーに、パルス燃焼による乾燥前に、予じめ水溶性ポリマーを配合して均一に混合して乾燥することにより所望のマスターバッチを得ることができる。水溶性ポリマーの使用量は、カーボンブラック重量に対し、1～30重量%、更に好ましくは3～20重量%であり、かかる配合により、混ぜるだけでゲル化してしまうNRラテックスとカーボンブラックの混合液の安定性を高め、均一な分散を達成したマスターバッチ作成が可能となる。またパルス燃焼乾燥をすることで分子切断や熱履歴の少ない乾燥ができ、非常に良好な物性を示すことができる。

【0018】

本発明において使用する水溶性ポリマーは水溶性であれば特に限定はなく、例えばコーンスターチなどの澱粉、マンナンやペクチンなどの天然多糖類、寒天やアルギン酸などの海藻類、各種ガム類、デキストランやプルランなどの微生物由来多糖類、にかわやゼラチンなどのたんぱく質、カルボキシメチルセルロースやヒドロキシエチルセルロースなどのセルロース誘導体、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリエチレンイミン、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルピロリドンなどの合成ポリマーを用いることができ、特に好ましい水溶性ポリマーはポリビニルアルコール（PVA）又は水溶性セルロース誘導体もしくはその塩である。ポリビニルアルコールの中でもスルホン酸変性ポリビニルアルコールがさらに好ましく、乳化安定性が一層優れた混合液を得るこ

とができる。また水溶性セルロース誘導体の中でもカルボキシメチルセルロース (CMC) 又はその塩が特に好ましく、特にエーテル化度が 0.5 ~ 1.6、更に好ましくは 0.6 ~ 1.5 のものの使用が更に好ましい。これは特にカルボキシメチルセルロース (CMC) は通常の乳化剤よりも乳化安定性に優れ、安定した混合液を得ることが出来、またセルロース誘導体は、環境への負荷も非常に小さく安全性も高いからである。

【0019】

本発明の第三の態様によれば、例えば図 1 に示すような、少なくとも 2 種の固体物質の溶液又は分散液の原料液を混合して乾燥する装置であって、少なくとも 2 種の原料液を供給するポンプ、各ポンプの供給比を制御する制御機構、少なくとも 2 種の原料液を任意の比率で供給する少なくとも 2 つの原料液供給経路、並びに前記 2 つの原料液供給経路を一つの経路に収束させた後にパルス燃焼による衝撃波の雰囲気下に噴射して乾燥させるパルス燃焼機を備えた乾燥装置を用いて天然ゴムラテックス及びカーボンブラックスラリー並びに場合によってはこれらの一方もしくは両方に界面活性剤又は水溶性ポリマーを加えた分散液を別々の原料液供給経路から導入してパルス燃焼により乾燥させることにより、ラテックスとカーボンブラックのスラリーを混ぜてから乾燥させる方法のようにバッチ処理となり大量生産には向くが少量多品種生産には向かないのに対し、それぞれの原料を別々に単独で供給し、この供給比を制御することで任意の配合比のマスターバッチまたは組成物を自由に設定して乾燥処理できるという特長がある。

【0020】

特に本発明の方法は、混合後、数秒~数十秒でゲル化してしまう NR ラテックスとカーボンブラックの混合液のマスターバッチを作成するのに非常に有効であり、パルス燃焼乾燥をすることで分子切断や熱履歴の少ない乾燥ができる。なお、界面活性剤、PVA または水溶性セルロース誘導体などの乳化剤を、必要に応じ、どちらかに加えても良い。

【0021】

本発明によれば、天然ゴムラテックスと、カーボンブラックの水スラリーを混合して乾燥させてマスターバッチの製造するにあたり、少なくとも 2 つ以上の原料供給経路から天然ゴムラテックスとカーボンブラックスラリーを別々に供給し、これを一本の経路に収束させた後に、パルス燃焼による衝撃波の雰囲気下に噴射して乾燥させてマスターバッチを製造する。この原料供給経路を一本に収束させてから、パルス燃焼による衝撃波の雰囲気下に噴射されるまでの時間は好ましくは 0.1 ~ 10 秒、更に好ましくは 1 ~ 5 秒である。この時間が長過ぎると噴射される前にノズル内部で凝固する恐れがあるので好ましくない。

前記原料ラテックス及びカーボンブラックスラリーの混合液の 25℃における粘度は、好ましくはそれぞれ 3000 [mPa・s] 以下、更に好ましくは 100 ~ 2000 である。

【0022】

またパルス燃焼の周波数は好ましくは 50 ~ 1200 Hz であり、ラテックスを噴射する乾燥室の温度は好ましくは 140℃以下、更に好ましくは 40 ~ 100℃である。本発明によれば、図 1 に示すように、原料液 I 及び II を供給する各ポンプの供給比を自動で制御する制御機構を備え、2 種以上の原料を任意の比率で供給する少なくとも 2 つ以上の原料供給経路を有し、これを一本に収束させた後にパルス燃焼による衝撃波の雰囲気下に噴射し乾燥を行うことにより所望の結果が得られる。図 2 は従来の噴射器の構造を示し、図 3 及び図 4 は本発明に従った噴射器の好ましい態様の構造を示す。

【実施例】

【0023】

以下に本発明の実施例を説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものではないことはいうまでもない。

実施例 1 ~ 4 及び比較例 1

表 I に示す配合に従って、パルス燃焼乾燥を行い、安定化試験を行なった。パルス燃焼乾燥はパルテック社製ハイパルコンを用いて周波数 1000 Hz 及び温度 60℃で界面活性

剤をカーボンブラックスラリーに添加混合して行った。結果は表 I に示す。なお、比較例 1 では天然ゴムラテックスとカーボンブラックスラリーを混合した直後にゲル化してしまい乾燥テストを行うことができなかった。

【0024】

【表 1】

表 I

	比較例 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
配合 (重量部)					
NRラテックス (ゴム分60重量%) (HYTEX HA、Golden Hope Plantations)	166.67	166.67	166.67	166.67	166.67
カーボンブラック (SHOBLACK N339、昭和キャボット)	50	50	50	50	50
水	500	500	500	500	500
陰イオン界面活性剤 (テイカパワ- LN2450、テイカ)	-	5	-	-	-
非イオン界面活性剤 (エマルゲン 1108、花王)	-	-	5	-	-
PVA (ゴーセノール GM-14、日本合成化学工業)	-	-	-	5	-
スルホン酸変性PVA (ゴーセラン L-3266、日本合成化学工業)	-	-	-	-	5
評価物性	ゲル化	◎	◎	◎	◎
安定化試験	-	○	○	◎	◎
作成直後 24時間後 パルス燃焼乾燥	不可	可	可	可	可

【0025】

安定化試験：製造したマスターバッチの作成直後及び24時間室温放置後の状態を以下

出証特 2005-3001710

の基準で観察し、評価した。

◎…均一な液状を保ち、増粘やゲルはみとめられない。

○…やや増粘するものの、液状を保っている。

【0026】

実施例 5～8 及び比較例 2

次に、上で得られた実施例 1～4 のカーボンマスターバッチを用いて、表 I I に示す配合でゴム物性を評価した。即ち、表 I I に示す配合において、加硫促進剤と硫黄を除く成分を 1.7 リットルのバンバリーミキサーで 3 分間（比較例 2 は 5 分混合）混練し、マスターバッチを得た。このマスターバッチに加硫促進剤と硫黄を 8 インチオープンロールで混練し、ゴム組成物を得た。得られた未加硫ゴム組成物を $15 \times 15 \times 0.2$ cm の金型中で 150°C で 30 分間加硫して加硫ゴムシートを得、以下に示す試験法でゴム物性を測定した。結果は表 I I に示す。また重量平均分子量を測定し、結果を表 I I に示す。

【0027】

300%モジュラス (MPa) : JIS K-6251 (JIS 3号ダンベル) に準拠して測定

破断強度 : JIS K-6251 (JIS 3号ダンベル) に準拠して測定

破断伸び : JIS K-6251 (JIS 3号ダンベル) に準拠して測定

重量平均分子量 (GPC法) : 実施例及び比較例のカーボンプラックマスターバッチの溶剤可溶分の重量平均分子量 (Mw) を GPC (Gel Permeation Chromatography) を用いて測定した。

【0028】

【表 2】

表 II

	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 2
配合 (重量部)					
実施例1のNRマスター	155	-	-	-	-
実施例2のNRマスター	-	155	-	-	-
実施例3のNRマスター	-	-	155	-	-
実施例4のNRマスター	-	-	-	155	-
NR (STR20)	-	-	-	-	100
HAF級カーボン (SHOBLACK N339、昭和キャボット)	-	-	-	-	50
酸化亜鉛 (亜鉛華#3、正同化学)	5	5	5	5	5
ステアリン酸 (ビーズステアリン酸、日本油脂)	3	3	3	3	3
老化防止剤 (ノケラック 60、大内新興化学工業)	1	1	1	1	1
硫黄 (金華印微粉硫黄 (150mesh)、鶴見化学工業)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
加硫促進剤 (ノケセラ-NS-F、大内新興化学工業)	1	1	1	1	1
評価物性 (室温)					
300%モジュラス (MPa)	13.4	13.6	14.3	14.7	16.0
破断強度 (MPa)	26.2	22.2	21.0	26.7	19.0
破断伸び (%)	500	450	420	480	340
GPC法重量平均分子量 (Mw) $\times 10^5$	4.92	4.70	4.77	4.63	3.21

【0029】

実施例 9～12 及び比較例 3

表 I I I に示す配合に従って、パルテック社製ハイパルコンを用いて、周波数 1000 Hz 及び温度 60℃で、水溶性セルロース誘導体をカーボンブラックスラリーに添加混合してマスターバッチを製造した。得られたマスターバッチの安定化試験を以下の基準で行ない、結果は表 I I I に示す。なお比較例 3 では天然ゴムラテックスとカーボンブラックスラリーを混合した直後にゲル化してしまい、乾燥テストを行うことができなかった。

【0030】

安定化試験：製造したマスターバッチの作成直後及び 24 時間室温放置後の状態を以下

の基準で観察し、評価した。

◎…均一な液状を保ち、増粘やゲルはみとめられない。

○…やや増粘するものの、液状を保っている。

△…かなり増粘し、細かいゲルはみとめられるが、噴霧は可能なもの。

【 0 0 3 1 】

【表 3】

表 III

	比較例				実施例				実施例			
	3	9	10	11	12	3	9	10	11	12	3	9
配合 (重量部)												
NRラテックス (ゴム分60重量%)	166.67	166.67	166.67	166.67	166.67	166.67	166.67	166.67	166.67	166.67		
カーボンブラック SHOBBLACK N339 (昭和キャボット)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50		
水	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000		
カルボキシメチルセルロース	-	5	-	-	-	-	5	-	-	-		
カルボキシメチルセルロース CMCダイセル 1105 (ダイセル化学工業) *1	-	-	5	-	-	-	-	5	-	-		
カルボキシメチルセルロース CMCダイセル 1310 (ダイセル化学工業) *2	-	-	-	5	-	-	-	-	5	-		
カルボキシメチルセルロース アーネストガム 9450 (ダイセル化学工業) *3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
ヒドロキシエチルセルロース HECダイセル SP200 (ダイセル化学工業) *4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
評価試験	ゲル化	◎	◎	◎	◎	ゲル化	◎	◎	◎	◎		
安定化試験 (作成直後)	-	○	○	○	○	-	○	○	○	○		
(48時間後)	不可	可	可	可	可	不可	可	可	可	可		
パルス燃焼乾燥												

*1: エーテル化度0.6

*2: エーテル化度1.2

*3: エーテル化度1.7

*4: エーテル化度0.5

【0032】

実施例 13 ~ 16 及び比較例 4

次に、上で得られた実施例 9 ~ 12 のカーボンマスターバッチを用いて、表 I V に示す配合でゴム物性を評価した。即ち、表 I V に示す配合において、加硫促進剤と硫黄を除く

出証特 2005-3001710

成分を 1. 7 リットルのバンバリーミキサーで 3 分間（比較例 4 は 5 分混合）混練し、マスターバッチを得た。このマスターバッチに加硫促進剤と硫黄を 8 インチオープンロールで混練し、ゴム組成物を得た。得られた未加硫ゴム組成物を $15 \times 15 \times 0.2$ cm の金型中で 150°C で 30 分間加硫して加硫ゴムシートを得、以下に示す試験法でゴム物性を測定した。結果は表 I I に示す。結果を表 I V に示す。

【 0 0 3 3 】

3 0 0 % モジュラス (MPa) : J I S K - 6 2 5 1 (J I S 3 号 ダンベル) に準拠して測定

破断強度 : J I S K - 6 2 5 1 (J I S 3 号 ダンベル) に準拠して測定

破断伸び : J I S K - 6 2 5 1 (J I S 3 号 ダンベル) に準拠して測定

【 0 0 3 4 】

【表 4】

表 IV

	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	比較例 4
配合 (重量部)					
実施例 9 の NR マスターバッチ	155	-	-	-	-
実施例 10 の NR マスターバッチ	-	155	-	-	-
実施例 11 の NR マスターバッチ	-	-	155	-	-
実施例 12 の NR マスターバッチ	-	-	-	155	-
NR (STR20)	-	-	-	-	100
HAF 級 カーボン (SHOBLACK N39、昭和キヤボット)	-	-	-	-	50
酸化亜鉛 (亜鉛華 #3、正同化学)	5	5	5	5	5
ステアリン酸 (ピーズステアリン酸、日本油脂)	3	3	3	3	3
老化防止剤 (ノクラック 6C、大内新興化学工業)	1	1	1	1	1
硫黄 (金華印微粉硫黄 (150mesh)、鶴見化学工業)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
加硫促進剤 (ノクセラ-NS-F、大内新興化学工業)	1	1	1	1	1
評価物性 (室温)					
300% モジュラス (MPa)	15.1	15.8	14.8	14.5	16.0
破断強度 (MPa)	26.0	26.4	23.0	22.5	19.0
破断伸び (%)	490	510	460	440	350

【産業上の利用可能性】

【0035】

本発明に従った天然ゴムラテックスとカーボンブラックスラリーからのマスターバッチの製造方法によれば、パルス燃焼による衝撃波の雰囲気下で噴射して、溶媒を除去し瞬間的に天然ゴムラテックスとカーボンブラックスラリーを乾燥させるので天然ゴム／カーボンブラックマスターバッチの製造の作業性及び熱効率を改良することができ、しかも得られたマスターバッチの品質も、従来のような熱劣化やゲル化のおそれが少なく、更にマスターバッチの製造が大幅に簡略化できると共に、バンバリーミキサーなどによるゴムの混

合時間、エネルギーを少なくでき、新たなマスターバッチの製造方法として有用である。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 3 6 】

【図 1】 本発明のパルス燃焼乾燥装置の一例を示す説明図である。

【図 2】 従来のパルス燃焼乾燥装置の噴射器部の構造の一例を示す図面である。

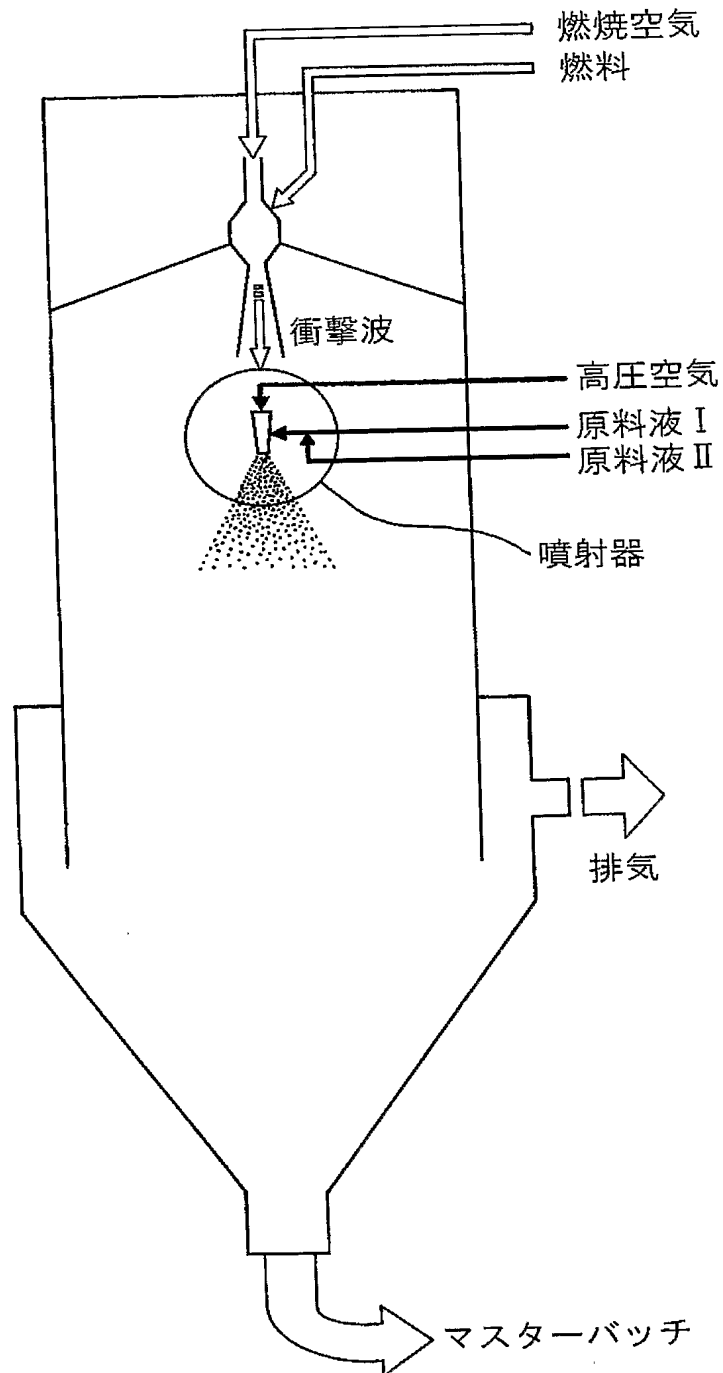
【図 3】 本発明のパルス燃焼乾燥装置の噴射器部の構造の一例を示す図面である。

【図 4】 本発明のパルス燃焼乾燥装置の噴射器部の構造の他の例を示す図面である。

【書類名】 図面

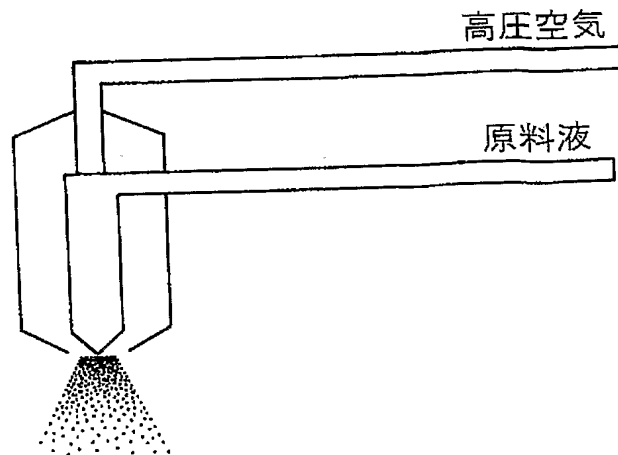
【図 1】

図 1



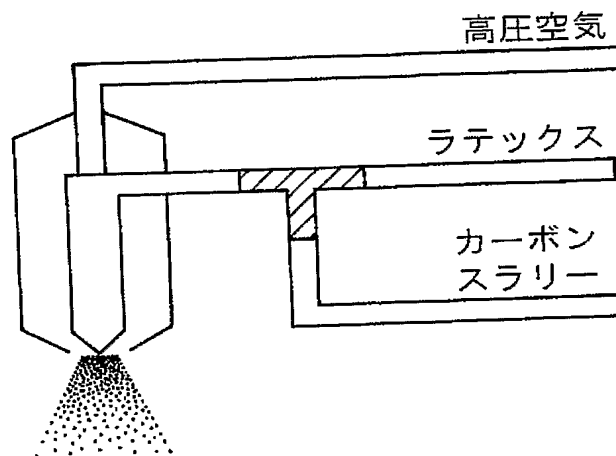
【図 2】

図 2



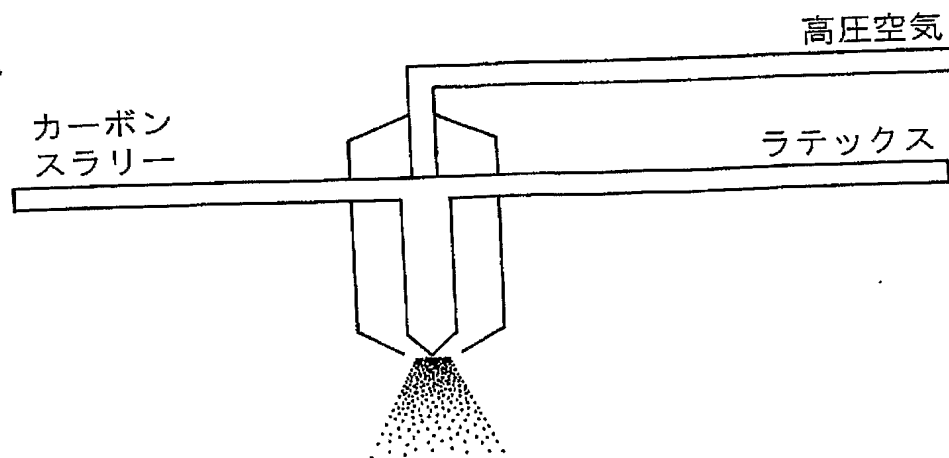
【図 3】

図 3



【図 4】

図 4



【書類名】要約書**【要約】**

【課題】 天然ゴム／カーボンブラックマスターバッチをラテックスから、品質の劣化等を生じることなく、改良された作業性及び熱効率で、直接製造する。

【解決手段】 天然ゴムラテックス及びカーボンブラックの水スラリーを、界面活性剤又は水溶性ポリマーの存在下に、混合液として、パルス燃焼による衝撃波の雰囲気下に噴射して天然ゴム／カーボンマスターバッチを製造する。また天然ゴムラテックスとカーボンブラックの水スラリーを、別々の原料供給経路から別々に供給し、これを一本の経路に収束させた後に、パルス燃焼による衝撃波の雰囲気下に噴射して乾燥させるマスターバッチの製造方法。

【選択図】

図 1

特願 2 0 0 4 - 3 5 6 6 9 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 6 7 1 4]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区新橋 5 丁目 3 6 番 1 1 号

氏 名

横浜ゴム株式会社